



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 596 460 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **93117775.2**

⑤① Int. Cl.⁵: **C09D 201/00, C09D 175/06, C09D 133/14**

⑳ Anmeldetag: **03.11.93**

③① Priorität: **06.11.92 DE 4237490**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

⑦① Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal(DE)**

⑦② Erfinder: **Flosbach, Carmen, Dr.**

**Düsseldorfer Strasse 55
D-42115 Wuppertal(DE)
Erfinder: Frigge, Eva, Dr.
Waldring 20
D-44789 Bochum(DE)
Erfinder: Schubert, Walter, Dr.
Unterdahl 22
D-42349 Wuppertal(DE)**

⑦④ Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal, Leifert
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)**

⑤④ **Überzugsmittel und dessen Verwendung zur Herstellung von säurebeständigen Lackierungen.**

Die Erfindung betrifft ein Überzugsmittel, das zur Herstellung von säurebeständigen Lackierungen, insbesondere Klar- und Decklacküberzügen, geeignet ist und sich beispielsweise für die Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor eignet.

In der Kraftfahrzeugindustrie werden ständig höhere Anforderungen an die Lackierungen von Fahrzeugen gestellt. Neben hohem Glanz und mechanischer Beständigkeit, beispielsweise gegen Steinschlag, werden Benzin- und Ölbeständigkeit gefordert. Im Rahmen der sich verändernden Umwelt treten zusätzliche Belastungen auf, wie der sogenannte "saure Regen". Deshalb wird an die Lackindustrie die Forderung gestellt, Überzugsmittel für säurebeständige Überzüge und Überzüge bereitzustellen, die weiteren aggressiven Bedingungen widerstehen, wie länger einwirkenden tierischen Exkrementen. Die erhöhte Anforderung an die Säurebeständigkeit führt auch zu strengeren Testmethoden. Wurden Lacke bisher mit verdünnter Essigsäure getestet, so wird jetzt die Einwirkung von bis zu 40 %iger Schwefelsäure bei teilweise erhöhter Temperatur bis zu 70 °C untersucht. Der Lack soll dabei an den untersuchten Stellen seine Schutzwirkung und sein Aussehen möglichst nicht verändern. Allenfalls darf eine geringe Rauigkeit der Oberfläche durch eine derart extreme Säurebelastung auftreten.

Ein weiterer Gesichtspunkt, den die Lackindustrie zu berücksichtigen hat, ist der Umgang mit physiologisch gefährlichen Stoffen, z.B. Cancerogenen oder Mutagenen. Verbindungen, die teilweise nicht unbedenklich sind, sind beispielsweise Isocyanate oder aromatische Lösemittel. Beim Umgang mit Lackbindemitteln auf der Basis von über freie Isocyanatgruppen vernetzenden Lacksystemen können flüchtige reaktive Isocyanate das Arbeitspersonal gefährden. Auch ein Hautkontakt mit isocyanathaltigen Überzugsmitteln sollte vermieden werden.

Es gibt aus diesem Grunde Entwicklungen, den Einsatz von reaktiven Isocyanaten in Überzugsmitteln, insbesondere für die Kraftfahrzeugindustrie zu vermeiden. In der EP-A-0 034 720 werden oxazolidinhaltige Acrylatharze beschrieben, die mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit zu Filmen vernetzen. Das System hat jedoch den Nachteil, daß die härtende Oberfläche einem tieferen Eindringen des Wassers in die unteren Lackschichten entgegenwirkt und dort eine vollständige Härtung verhindert. Es sind beispielsweise aus der EP-A-0 050 249 Bindemittelsysteme bekannt, die siliziumhaltige Polymere umfassen, die über hydrolyseempfindliche Gruppen am Siliziumatom mit Feuchtigkeit reagieren und vernetzen können. Diese Systeme haben den Nachteil, daß die Vernetzung abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit ist. Andererseits muß bei der Lagerung sichergestellt werden, daß keine Feuchtigkeit an das Überzugsmittel gelangen kann, da es sonst nicht mehr verarbeitet werden kann.

In der US-A-4 408 018 werden Acrylpolymerbeschreibungen, in die Acetoacetatgruppierungen eingeführt worden sind. Diese sollen mit α,β -ungesättigten Estern vernetzen. Als Katalysatoren für diese Vernetzungsreaktion sind starke Basen erforderlich. Diese verbleiben nach der Aushärtung im Überzugsfilm und beeinträchtigen die Eigenschaften des Überzugs, z.B. Vergilbung oder Trübung von Klarlackfilmen.

In der DE-A-35 41 140, der EP-A-0 160 824 und der EP-A-0 310 011 werden Härtungskomponenten und Bindemittelsysteme für die Lackindustrie beschrieben. Es handelt sich hierbei um Lösemittelhaltige zweikomponentige Systeme (2K-Systeme), die auf der Basis eines polyungesättigten Acrylatharzes und einer CH-, NH-, oder SH-aktiven Härterkomponente hergestellt werden. Um eine schnelle, ausreichende Vernetzung zu bekommen, sind katalytisch wirksame Verbindungen im Lacksystem notwendig. Als Katalysatoren werden beispielsweise verwendet: tertiäre Amine, Amidine, Guanidine, Phosphane sowie Halogenide von quartären Ammonium-Verbindungen. Die Menge der Katalysatoren kann bis zu 5 Gew.-% betragen. Sie werden zur Beschleunigung für die Härtungsreaktion benötigt, die durch erhöhte Temperaturen unterstützt werden kann.

Die bekannten Überzugsmittel müssen als zweikomponentige Systeme angewendet werden. Sie enthalten katalytisch wirksame Verbindungen und können daher nicht als Einkomponenten-Systeme (1K-Systeme) formuliert werden. Die Topzeiten der unmittelbar vor der Anwendung gemischten katalysatorhaltigen 2K-Systeme, liegen bei maximal 48 Stunden, das heißt danach sind die Überzugsmittel nicht mehr anwendbar. Werden diese bekannten Überzugsmittel als Klar- oder Decklacke eingesetzt, so weisen sie eine verringerte Vergilbungsstabilität unter Lichtbelastung auf. Außerdem genügen die bekannten Überzugsmittel den vorstehend erwähnten verschärften Kriterien für die Säurebeständigkeit nicht.

In der nichtveröffentlichten älteren Deutschen Patentanmeldung P 41 33 704.2 wird ein katalysatorfreies Einkomponenten-Überzugsmittel beschrieben, bei dem ein Vernetzer mit mindestens zwei CH-aciden Wasserstoffatomen mit einer acryloylfunktionellen Verbindung vernetzt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Überzugsmittels, das frei von reaktivem Isocyanat ist und zu Überzügen führt, die den verschärften Anforderungen an die Säurebeständigkeit genügen und nicht vergilben.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufgabe gelöst werden kann durch ein katalysatorfreies Überzugsmittel, das als Einkomponentensystem formuliert werden kann und das enthält:

A) 10 - 90 Gew.-% eines oder mehrerer als Vernetzer wirkender Verbindungen, mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen,

B) 90 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer (Meth)acrylatcopolymer, Polyester- und/oder Polyurethanharze mit mindestens einer über das Carbonyl-Kohlenstoffatom von Carbonyl-, Ester- und/oder Amidgruppen gebundenen α,β -ungesättigten Gruppe, mit einem C=C-Äquivalentgewicht von 85-1800 und einem Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 170 - 10000 g/mol, sowie mit einer OH-Zahl von 20 - 200 mg KOH/g.

Wobei sich die Gew.-% der Komponenten A) und B) jeweils auf den Festkörper beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie

C) 0,1 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer thermisch und/oder photochemisch aktivierbarer Radikalinitiatoren,

D1) 0 - 20 Gew.-% eines oder mehrerer Melaminharzvernetzer,

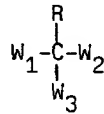
D2) 0 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate,

E) 0 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer (meth)acryloyl- funktionalisierter Reaktivverdünner, die frei von OH-Gruppen sind, und

F) 0 - 30 Gew.-% eines oder mehrerer Diole, Triole, Polyole und/oder hydroxyfunktioneller Polyether, Polyester und/oder (Meth)acrylcopolymerer, sowie gegebenenfalls Lösemittel, lackübliche Additive, gegebenenfalls Wasser, gegebenenfalls Pigmente und gegebenenfalls Füllstoffe.

Es hat sich gezeigt, daß ein derartiges Einkomponenten-Überzugsmittel lagerfähig ist. Es wird ohne Katalysator appliziert und kann nach dem Auftrag durch Erhitzen auf Temperaturen von 100-180 °C vernetzt bzw. gehärtet werden. Die erhaltenen Überzüge bestehen einen verstärkten Säuretest, nämlich die Behandlung mit bis zu 40%iger Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur bis zu 70 °C. Die erhaltenen Überzüge weisen eine gute Härte auf.

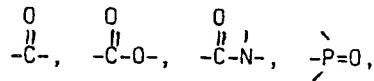
Bevorzugt handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln als Komponente A) eingesetzten Vernetzern um solche, die mindestens zwei umesterungsfähige Gruppen enthalten, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppierungen stammen, die gleich oder verschieden sein können:



worin

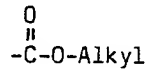
R = Alkyl und bevorzugt H,

W₁ =

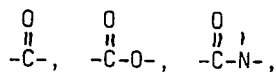


-CN oder -NO₂

W₂ =



W₃ =



-H, Alkyl oder Alkylen

wobei Alkyl und Alkylen bevorzugt 1 bis 6 C-Atome haben, und wobei die vorstehend für die Reste W_1 , W_2 und W_3 definierten Carboxyl- oder Carbonamid-Gruppen jeweils über das Kohlenstoffatom an die Gruppe CR gebunden sind und die Gruppe CR über mindestens einen der Reste W_1 , W_2 und/oder W_3 an eine polymere oder oligomere Einheit gebunden ist. Die Funktionalität der Komponente A) beträgt im Mittel > 2 pro Molekül.

Wie vorstehend erwähnt, beträgt die Funktionalität der Komponente (A) im Mittel > 2. Dies bedeutet, daß im Gemisch mit höherfunktionellen Molekülen auch monofunktionelle Moleküle verwendet werden können.

Die vorstehend beschriebenen Vernetzerverponenten A) enthalten mit W_2 mindestens eine Estergruppe, die mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen im Sinne einer Umesterungsaktion vernetzen kann.

Bevorzugt sind die Vernetzerverbindungen im wesentlichen frei von primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, da diese die Lagerstabilität und die Lichtbeständigkeit negativ beeinflussen können.

Im Folgenden sind Beispiele für umesterungsfähige Vernetzerverponenten A) aufgeführt, die unter die vorstehende bevorzugte allgemeine Formel fallen. Diese Beispiele werden im Folgenden in drei Gruppen A1, A2 und A3 unterteilt.

In der Gruppe A1 sind im Molekül im Mittel mindestens zwei Gruppen enthalten, die sich von Methantricarbonsäuremonoamideinheiten oder Acetessigsäureester-2-carbonsäureamiden ableiten.

Geeignete Verbindungen A1 sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediester wie Malonsäuredimethyl-, diethyl-, -dibutyl-, -dipentylester oder Acetessigsäureester wie Acetessigsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, -pentylester mit Polyisocyanaten.

Beispiele für derartige erfindungsgemäß einsetzbare Isocyanate sind cycloaliphatische, aliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (= Isophorondiisocyanat IPDI), Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, 3,2'- und/oder 3,4-Diisocyanato-4-methyl-diphenylmethan, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4'-triisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat oder Gemische dieser Verbindungen.

Neben diesen einfachen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen und Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

Besonders gut für die Erfindung geeignet sind die bekannten Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z.B. Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der oben genannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere Tris-(6-Isocyanatohexyl)-biuret oder niedermolekulare, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuß eingesetzten IPDI mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62-300, insbesondere mit Trimethylolpropan erhalten werden können. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte eingesetzt werden.

Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind. Als solche kommen bevorzugt insgesamt mindestens zwei Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 300 bis 10000, vorzugsweise 400 bis 6000, zur Anwendung. Bevorzugt werden die entsprechenden Polyhydroxylverbindungen, z.B. die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxypolyester, Hydroxypolyether und/oder hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharze verwendet.

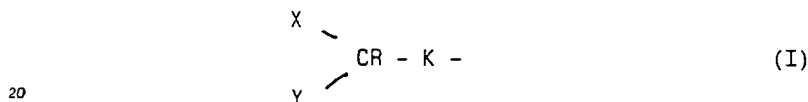
In diesen bekannten Prepolymeren entspricht das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber NCO reaktiven Wasserstoffatomen 1,05 bis 10:1, vorzugsweise 1,1 bis 3:1, wobei die Wasserstoffatome vorzugsweise aus Hydroxylgruppen stammen.

Die Art und Mengenverhältnisse der bei der Herstellung der NCO-Prepolymeren eingesetzten Ausgangsmaterialien werden im übrigen vorzugsweise so gewählt, daß die NCO-Prepolymeren a) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3 und b) ein Zahlenmittel der Molmasse von 500 - 10000, vorzugsweise von 800 - 4000 aufweisen.

Als Verbindung A1 eignen sich aber auch Umsetzungsprodukte von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten. Mehrwertige Alkohole sind z.B. zwei- bis fünf-wertige Alkohole wie Ethandiol, die verschiedenen Propan-, Butan-, Pentan- und Hexandiole, Polyethylen- und Polypropyldiole, Glycerin, Trimethylolethan und -propan, Pentaerythrit, Hexantriol und Sorbit. Geeignete Monoisocyanate sind z.B. aliphatische Isocyanate wie n-Butylisocyanat, Octadecylisocyanat, cycloaliphatische Isocyanate wie Cyclohexylisocyanat, araliphatische Isocyanate wie Benzylisocyanat oder aromatische Isocyanate wie Phenylisocyanat.

Geeignet sind auch die entsprechenden Malonester von OH-Gruppen enthaltenden Acrylharzen, Polyester, Polyurethanen, Polyethern, Polyesteramiden und -imiden und/oder Umsetzungsprodukte von Malonsäurehalbestern wie Malonsäuremonoethylester mit aliphatischen und aromatischen Epoxidharzen, z.B. epoxidgruppenhaltigen Acrylharzen, Glycidylethern von Polyolen wie Hexandiol, Neopentylglykol, Diphenylolpropan und -methan und Glycidylgruppen enthaltenden Hydantoinen, ferner Gemische dieser Verbindungen.

Die Beispiele der folgenden Gruppe A2 zeigen eine geeignete Härtungskomponente, die mindestens zwei Gruppen der Formel (I)



oder Struktureinheiten der Formel (I')



enthält, in der bedeuten:

K =



wobei die letztere Gruppe über das C-Atom an die CR-Gruppe gebunden ist;

Y =



X =

R' -

50



55

-CO₂R', -CN, -NO₂, -CONH₂, -CONR'H, -CONR'R', wobei die Reste R' gleich oder verschieden sein können und für einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen stehen, der auch durch Sauerstoff oder einen N-Alkylrest unterbrochen sein kann,

K' =

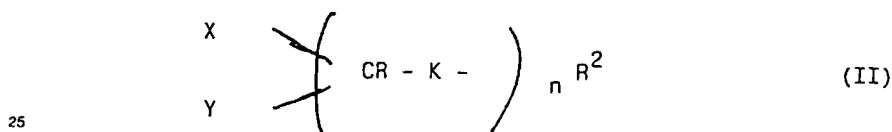


wobei letzere Gruppe über das C-Atom an die CR-Gruppe gebunden ist,
X' =



Die Zahl der Gruppen (I) in dem erfindungsgemäßen Härter beträgt vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10, wobei sich die größeren Zahlenwerte auf oligomere oder polymere Produkte beziehen und hier Mittelwerte darstellen.

Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemäß verwendbare Härtungskomponente A2 die Formel (II)



in der X, Y und K die obige Bedeutung haben, R² den Rest eines Polyols

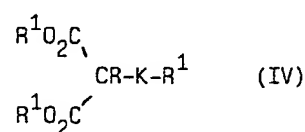
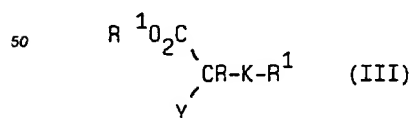


oder den Rest R² einer Polycarbonsäure



darstellt und n mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 bedeutet. Im Falle von oligomeren oder polymeren Härtungskomponenten handelt es sich bei diesen Zahlenangaben wiederum um Mittelwerte.

Weiterhin bevorzugt sind Härtungskomponenten, die unter die Gruppe A2 fallen, die man durch nicht quantitativ erfolgende Umesterung von Verbindungen der Formel (III) oder der Formel (IV)



mit Polyolen R²(OH)_n erhält, wobei Y, K und R¹ die obige Bedeutung haben, und die Reste R¹ gleich oder verschieden sein können.

Bei den vorstehend genannten Polyolen $R^2(OH)_n$ kann es sich um einen mehrwertigen Alkohol handeln, der vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 C-Atome enthält. Beispiele hierfür sind: Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Di- β -hydroxyethylbutandiol, Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandiol-(1,6), 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(β -hydroxyethoxy)phenyl)-propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Tris-(β -hydroxyethyl)-isocyanurat, Trimethylolethan, Pentaerythrit und deren Hydroxyalkylierungsprodukte, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole und Xylenglykol. Auch Polyester, die aus oder mit Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Hydroxypivalinsäure, γ -Hydroxydekansäure, γ -Hydroxycapronsäure, Thio-
 10 glykolsäure erhalten werden, können eingesetzt werden. Der Index n in obiger Formel (II) steht im Falle derartiger mehrwertiger Alkohole vorzugsweise für 2 bis 4.

Alternativ kann das Polyol eine oligomere oder polymere Polyolverbindung (Polyolharz) darstellen, deren Zahlenmittel des Molekulargewichts, M_n , (bestimmt mittels Gelchromatographie; Polystyrolstandard),
 15 üblicherweise im Bereich von etwa 170 bis 10000, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5000 liegt. In Sonderfällen kann M_n jedoch 10000 g/mol und mehr betragen. Als Oligomere/Polymere kommen dabei Polymerisate, Polykondensate oder Polyadditionsverbindungen in Betracht. Die Hydroxylzahl beträgt im allgemeinen 30 bis 250, vorzugsweise 45 bis 200 und insbesondere 50 bis 180 mg KOH/g. Diese OH-gruppenhaltigen Verbindungen können gegebenenfalls noch andere funktionelle Gruppen enthalten, wie
 20 Carboxylgruppen.

Beispiele für derartige Polyole sind Polyetherpolyole, Polyacetalpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyamidpolyole, Epoxidharzpolyole oder deren Umsetzungsprodukte mit CO_2 , Phenolharzpolyole, Polyharnstoffpolyole, Polyurethanpolyole, Celluloseester und -etherpolyole, teilweise verseifte Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, teilweise acetalisierte Polyvinylalkohole, Polycarbonatpolyole, Polyesterpolyole oder
 25 Acrylatharzpolyole. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Acrylatharze und Polyurethanpolyole. Derartige Polyole, die auch in Mischung eingesetzt werden können, sind beispielsweise in der DE-OS 31 24 784 beschrieben.

Beispiele für Polyurethanpolyole ergeben sich aus der Umsetzung von Di- und Polyisocyanaten mit einem Überschuß an Di- und/oder Polyolen. Geeignete Isocyanate sind z.B. Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat als auch Isocyanate, gebildet aus drei Molen eines Diisocyanats wie Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat, und Biurete, die aus der Reaktion von drei Molen eines Diisocyanats mit einem Mol Wasser hervorgehen. Geeignete Polyharnstoffpolyole können in ähnlicher Weise durch Umsetzen von Di- und Polyisocyanaten mit äquimolaren Mengen von Aminoalkoholen, z.B. Ethanolamin oder Diethanolamin, erhalten werden.
 30

Beispiele für Polyesterpolyole sind die bekannten Polykondensate aus Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, wie Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure usw., und Polyolen wie Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin usw.

Geeignete Polyamidpolyole können in ähnlicher Weise wie die Polyester erhalten werden, indem man die Polyole zumindest teilweise durch Polyamine, wie Isophorondiamin, Hexamethylen-diamin, Diethylentriamin usw. ersetzt.
 40

Beispiele für Polyacrylatpolyole oder OH-gruppenhaltige Polyvinylverbindungen sind die bekannten Copolymerisate aus hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylsäureestern oder Vinylalkohol und anderen Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol oder (Meth)Acrylsäureestern.

Die obigen Polycarbonsäuren $R^2(CO_2H)_n$, wobei n hier bevorzugt 2 bis 4 ist, können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder gesättigt sein. Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Tetrachlorphthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure und ihr Hexachlorderivat, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren, wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren oder cyclischen Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure oder Hexahydrobenzoesäure. Weiterhin die Umsetzungsprodukte der oben genannten Polyole $R^2(OH)_n$ mit cyclischen Carbonsäureanhydriden.
 45 50

Bei der erfindungsgemäß verwendbaren Härtungskomponente A2 handelt es sich, je nach Art der Polyol- bzw. Polycarbonsäurekomponente, um mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten oder um Feststoffe, die zumindest in den üblichen Lacklösemitteln weitgehend löslich sind und vorzugsweise weniger als 5 Gew.%, insbesondere weniger als 1 Gew.% an vernetzten Anteilen enthalten. Das Umesterungs-Äquivalentgewicht, das ein Maß für die Menge an Gruppen (I) bzw. Struktureinheiten (I') in (A2) ist, liegt im
 55

allgemeinen zwischen 100 und 5000, vorzugsweise 200 und 2000 und das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n in der Regel zwischen 200 und 10000, vorzugsweise zwischen 500 und 5000 (gelchromatographisch bestimmt; Polystyrolstandard). Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind in der EP-A-0 310 011 näher beschrieben.

- 5 Weitere Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbare Härterkomponente sind solche vom Typ A3, bei dem sich die umesterungsfähige Gruppierung ableitet von einer Verbindung mit der Gruppierung $-\text{CO}-\text{CRR}^3-\text{COOR}^4$ worin R^3 C_1-C_8 -Alkyl, H, vorzugsweise Wasserstoff und R^4 = Alkyl wie z.B. Methyl, Ethyl, Butyl, t-Butyl ist.

- Die vorstehenden Gruppierungen von A3 können an mindestens eine mehrwertige monomere oder polymere Verbindung gebunden sein. Sie können beispielsweise an mindestens eine Verbindung der Gruppe ein- oder mehrwertige Alkohole, OH-Gruppen enthaltende Polymere, Polyamine und Polymercaptane gebunden sein. Sie sind, bezogen auf die Umesterungsfunktion, mehrwertig. So können sie beispielsweise durch Veresterung eines Polyepoxids mit einem die Gruppierung bildenden Dicarbonsäuremonoester, z.B. *Malonsäuremonoester, hergestellt worden sein. Man erhält so eine Komponente A3 mit einer umesterungsfähigen Gruppe je Epoxidgruppe.* Hierbei lassen sich aromatische oder aliphatische Polyepoxide einsetzen.

Weitere Beispiele für geeignete Dicarbonsäuremonoester sind Malonsäuremonoalkylester, Acetondicarbonsäuremonoalkylester wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt mit 1 bis 6 C-Atomen z. B. Methyl, Ethyl, n-Butyl oder t-Butyl sein kann.

- 20 Die Härterkomponenten A) können in üblichen Lösemitteln hergestellt werden. Es ist günstig, solche Lösemittel zu verwenden, die später bei der Herstellung des Überzugsmittels nicht stören. Es ist auch günstig, den Gehalt an organischen Lösemitteln möglichst gering zu halten. Wenn die Härterkomponente A polare Gruppen enthält, z.B. Amid- oder Urethan-Gruppierungen, so ist eine leichte Dispergierung in Wasser möglich. Dies kann gegebenenfalls auch dadurch unterstützt werden, daß die Vernetzkomponenten neutralisierbare ionische Gruppen, z.B.

Carboxylgruppen, im Oligomer- oder Polymergerüst enthalten. Solche Vernetzer mit ionischen Gruppen können gut in Wasser dispergiert werden. Dabei kann der Gehalt an organischen Lösemitteln auf niedrige Werte gesenkt werden, ohne die Viskosität der Vernetzerlösung wesentlich zu erhöhen.

- Als Komponente B) werden in den erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen ein oder mehrere (Meth)acrylcopolymere, Polyester und/oder Polyurethanharze eingesetzt, die mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei über das Carbonyl-Kohlenstoffatom von Carbonyl-, Ester- und/oder Amidgruppen gebundene α, β -ungesättigte Gruppen aufweisen, die wie vorstehend definiert sind. Außerdem enthalten sie OH-Gruppen entsprechend einer OH-Zahl bis zu 350 mg KOH/g, insbesondere mindestens eine, bevorzugt zwei OH-Gruppen die mit den umesterungsfähigen Gruppen von Komponente A reagieren können. Die α, β -ungesättigten Gruppen der Komponente B) können in die Ketten der Copolymeren oder Harze eingebaut sein. Sie können bevorzugt auch seiten- und/oder endständig sein. Geeignete Verbindungen B) sind beispielsweise in der DE-PS-835 809, in der US-PS-4 408 018 sowie in der EP-OS 16 16 79 und 22 41 58 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Es sind Verbindungen B) mit bevorzugt mindestens zwei Gruppen der Formel

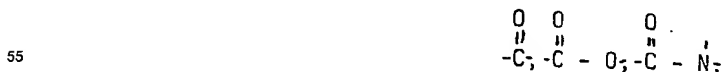


in der bedeuten:

- 45 R^5 = Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 12, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert. Butylgruppe;

R^4 = gleich oder verschieden und Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, eine Estergruppe $-\text{CO}_2\text{R}^1$, eine $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2$, $-\text{CONHR}^1$, $-\text{CONR}^1\text{R}^1$ oder $-\text{COR}^1$ -Gruppe, wobei R^1 gleich oder verschieden, und wie vorstehend für die Formel I definiert sind:

$\text{Z} =$



wobei die beiden letzteren Gruppen über das C-Atom an die CR^4 -Gruppe gebunden sind.

Bevorzugt stehen R^5 und R^4 in der oben $R^5 R^4$ -C-Gruppe jeweils für Wasserstoff.

Die Gruppe $R^5 R^4 C = CR^4 - Z - (V)$ kann beispielsweise von einer ein- oder mehrfach ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen abgeleitet sein.

Beispiele für solche Carbonsäuren sind Crotonsäure, Citraconsäure oder deren Anhydrid, Sorbinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, substituierte und unsubstituierte Zimtsäuren, Dihydrolävulinsäure, Malonsäuremononitril, α -Cyanacrylsäure, Alkyldenmalonsäure, Alkyldenacetessigsäure, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure oder dessen Anhydrid. Die über die Gruppe Z, aber auch über den Rest R^4 mögliche Anknüpfung an einen polymeren Träger, kann über Ester-, Amid-, Urethan- oder Harnstoffgruppen erfolgen.

Entsprechend dem Vorstehenden können die Gruppen gemäß der Formel (V) an den Rest eines Polyols gebunden sein, wobei dieser Rest auch oligomer oder polymer sein kann.

Als Polyole kommen hier grundsätzlich die gleichen in Frage, wie weiter oben im Zusammenhang mit der Komponente A) erwähnt, also mehrwertige Alkohole oder oligomere bzw. polymere Polyolverbindungen, z.B. Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Acrylatharpolyole und Polyurethanpolyole.

Außerdem kann die über ein Carbonylkohlenstoffatom gebundene α, β -ungesättigte Gruppe an Polymere gebunden sein, z.B. Kondensationspolymere, wie Polyester oder Polyadditionspolymere, wie Polyurethane, Polyether oder (Meth)acrylcopolymere oder Vinylpolymerisate, wie Glycidyl(meth)acrylatcopolymere. Erwähnt seien hier beispielsweise Urethanacrylate, erhalten durch Umsetzung von Polyisocyanaten, wie Hexamethylendiisocyanat mit Hydroxyalkylacrylaten, wie Hydroxyethylacrylat oder durch Reaktion von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyethern, Polyacrylaten mit Polyisocyanaten und Hydroxyalkylacrylaten, Urethanacrylate, erhalten durch Reaktion von Caprolactondiol oder -triol mit Polyisocyanaten und Hydroxyalkylacrylaten, Polyetheracrylate, erhalten durch Veresterung von Hydroxypolyethern mit Acrylsäure, Polyesteracrylate, erhalten durch Veresterung von Hydroxypolyestern mit Acrylsäure, Polyacrylate, erhalten durch Reaktion von Acrylsäure mit Vinylpolymerisaten mit Epoxidgruppen, z.B. Copolymerisate von Glycidyl(meth)acrylat oder Vinylglycidylether. Unter (Meth)acryl ist hier und im Folgenden Acryl- und/oder Methacryl zu verstehen.

Auch Gemische der obigen Verbindungen sind als Komponente B) möglich.

Das C = C-Äquivalentgewicht der Komponente B) liegt beispielsweise bei 85 bis 1800, vorzugsweise bei 180 bis 1200 und das Zahlenmittel der Molmasse (M_n) beispielsweise bei 170 bis 10000 und vorzugsweise 500 bis 5000. Die Komponente (B) besitzt eine OH-Zahl von unter 350, besonders bevorzugt von 20 bis 200 mg KOH/g.

Bevorzugt ist die Komponente B) wie ebenfalls bevorzugt die Komponente A) im wesentlichen frei von primären, sekundären und tertiären Aminogruppen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Überzugsmittel enthalten als Komponente C) 0,1 - 10 Gew.-% thermisch und/oder photochemisch aktivierbarer Initiatoren, die durch Zerfall freie Radikale bilden. Die Einsatzmenge beträgt bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B).

Als thermisch aktivierbare Initiatoren können übliche thermisch aktivierbare Initiatoren eingesetzt werden, wie dem Fachmann geläufige übliche Peroxide, wie z. B. Di-tert-Butylperoxid, Tertiär-Butylperbenzoat, Tertiär-Butylperoctoat; Hydroperoxide wie z.B. Tertiär-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid; und Azoverbindungen wie z. B. Azo-bis-isobutyronitril. Bevorzugt sind jedoch Initiatoren mit labilen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (sog. C-C-Initiatoren), wie beispielsweise Benzpinakolderivate, wie z.B. Benzpinakol, Benzpinakoldisilylether (monomer oder oligomer), Benzpinakoldimethylether, sowie Tetraphenylethan und Tetraphenylethandinitril.

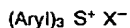
Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen können als Komponente C) auch übliche Photoinitiatoren enthalten, wie sie für die radikalische und die ionische Polymerisation bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise Initiatoren, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm absorbieren.

Beispiele für verwendbare radikalische Initiatoren sind chlorhaltige Initiatoren, wie chlorhaltige aromatische Verbindungen, z.B. beschrieben in US-A-4 089 815; aromatische Ketone, wie in US-A-4 318 791 und EP-A-0 161 463 beschrieben; Hydroxyalkylphenone, wie in US-A-4 347 111 beschrieben; wasserlösliche Initiatoren, beispielsweise auf der Basis von Hydroxyalkylphenonen, wie in US-A-4 602 097 beschrieben, ungesättigte Initiatoren wie OH-funktionelle aromatische Verbindungen, die beispielsweise mit Acrylsäure verestert wurden, wie in US-A-3 929 490, EP-A-0 143 201 und EP-A-0 341 560 beschrieben; oder Kombinationen von derartigen Initiatoren, wie sie beispielsweise in US-A-4 017 652 beschrieben werden.

Spezielle Beispiele sind 2-Methyl-2-hydroxy-propiophenon, Benzophenon, Thioxanthonderivate, Acylphosphinoxide und Michlers Keton.

Besonders bevorzugte verwendbare radikalische Initiatoren sind Phosphinoxide und Kombinationen von Phosphinoxiden mit weiteren üblichen Initiatoren, wie vorstehend beschrieben.

Beispiele verwendbarer kationischer Initiatoren sind Triarylsulfoniumsalze der allgemeinen Formel



- 5 worin Aryl einen Arylrest, wie den Phenylrest, darstellt und X^- ein Anion ist, wie SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- und BF_4^- , wie in US-A-4 417 061, EP-A-0 327 194 und DE-A-2 904 626 beschrieben. Weitere Beispiele für kationische Initiatoren sind Oxoniumsalze, Iodoniumsalze und Diazoniumsalze, wie sie beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben werden: EP-A-0 464 131, US-A-4 421 904, EP-A-0 145 633, EP-A-0 310 881, EP-A-0 310 882 (Iodoniumsalze); DE-A-3 808 590 und DE-A-3 808 591 (Diazoniumsalze).

- 10 Außer diesen Initiatoren können auch Metallocen-Komplexe eingesetzt werden, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 094 915.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Überzugsmittel enthalten als Komponente D1) 0 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer handelsüblicher Melaminharze, die Methanol-, Butanol-, Isobutanol-veräthert oder mischveräthert sein können wie z. B. die Handelsprodukte Setamine VS 138, Maprenal MF 610, Cymel 254, Cymel

- 15 301 und Cymel 303.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können als Vernetzer (Komponente D2) ein oder mehrere verkappte Polyisocyanate enthalten. Beispiele für den verkappten Polyisocyanate zugrunde liegende einsetzbare Polyisocyanate sind cycloaliphatische, aliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (= Isophorondiisocyanat IPDI), Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, 3,2'- und/oder 3,4-Diisocyanato-4-methyl-diphenylmethan, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat oder Gemische dieser Verbindungen.

- 25 Neben diesen einfachen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen und Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

- Besonders gut für die Erfindung geeignet sind die bekannten Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z.B. Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der oben genannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere Tris-(6-Isocyanatohexyl)-biuret oder niedermolekulare, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuß eingesetzten IPDI mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62 - 300, insbesondere mit Trimethylolpropan erhalten werden können. Selbstverständlich können

- 30 auch beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte eingesetzt werden. Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind. Als solche kommen bevorzugt insgesamt mindestens zwei Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 300 bis 10000, vorzugsweise 400 bis 6000, zur Anwendung.

- In diesen bekannten Prepolymeren entspricht das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber NCO reaktiven Wasserstoffatomen 1,05 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,1 bis 3 : 1, wobei die Wasserstoffatome

- 45 vorzugsweise aus Hydroxylgruppen stammen. Die Art und Mengenverhältnisse der bei der Herstellung von NCO-Prepolymeren eingesetzten Ausgangsmaterialien werden im übrigen vorzugsweise so gewählt, daß die NCO-Prepolymeren a) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3 und b) ein Zahlenmittel der Molmasse von 500 - 10000, vorzugsweise von 800 - 4000 aufweisen.

- 50 Die Isocyanatgruppierungen der Polyisocyanate sind vollständig verkappt. Als Verkappungsmittel können übliche Verkappungsmittel verwendet, wie sie beispielsweise auf dem Lacksektor eingesetzt werden. Beispiele für verwendbare Verkappungsmittel sind Malonsäuredimethylester, Malonsäuredimethylester, Acetessigsäureethylester, epsilon-Caprolactam, Acetanilid, Acetylaceton, Acetomoxim, Propandiol-1,2 und/oder Butanonoxim, wobei das zuletzt genannte Verkappungsmittel bevorzugt ist.

- 55 Die Verkappung der Polyisocyanate kann z.B. durch Erwärmen ein oder mehrerer Polyisocyanate mit dem Verkappungsmittel erfolgen. Beispielsweise können ein oder mehrere Polyisocyanate vorgelegt und unter Rühren erhitzt werden, z.B. auf etwa 80 °C, und das Verkappungsmittel (beispielsweise während etwa 10 min.) zudosiert werden. Es wird solange gerührt, bis die NCO-Zahl kleiner als 0,1 % beträgt. Es ist auch

möglich, ein oder mehrere Polyisocyanate mit einem Gemisch aus zwei oder mehreren Verkappungsmitteln zu verkappen.

Der Vorteil der Verwendung von zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyisocyanaten und/oder zwei oder mehreren unterschiedlichen Verkappungsmitteln liegt darin, daß hiermit die Vernetzung über einen
5 weiten Temperaturbereich erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können als Komponente E) zur Viskositätseinstellung α , β -ungesättigte Reaktivverdünner enthalten. Diese sind frei von Hydroxylgruppen. Im allgemeinen sind sie bei Raumtemperatur flüssig und bevorzugt niedrigviskos.

Beispiele für solche Reaktivverdünner sind (Meth)acrylate wie z. B. Lauryl(meth)acrylat, Alkylglykoldi-
10 (meth)acrylate wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexamethylen-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantriethoxytri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat, sowie ethoxylierte und propoxylierte Varianten, oder 2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat.

Unter (Meth)acrylat bzw. (meth)acrylat wird in der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen
15 Acrylat und/oder Methacrylat bzw. acrylat und/oder methacrylat verstanden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können als Komponente F) hydroxyfunktionelle Verbindungen enthalten, die beispielsweise ausgewählt sind aus

- a) Polyolen, mit mindestens zwei Hydroxylgruppen (also einschließlich Diole, Triolen usw.) aus der Gruppe von geraden oder verzweigten Alkandiolen und Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder
20 b) hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylamiden auf der Basis von (Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder (Meth)acrylsäurehydroxyalkylamiden mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, gegebenenfalls copolymerisiert mit α , β -ungesättigten Monomeren, mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 1000 bis 10000, g/mol oder
25 c) Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen jeweils mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 500 bis 2000 g/mol.

Beispiele für Alkan-di- und -polyole der Gruppe a) sind solche mit geraden und verzweigten Ketten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Sie enthalten mindestens zwei Hydroxyfunktionen, vorzugsweise jedoch mindestens drei. Beispiele hierfür sind Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylpropan und
30 Pentaerythrit.

Beispiele für hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate b) auf der Basis von (Meth)acrylsäurehydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wie 1,4-Butandiol-mono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-mono(meth)acrylat oder 1,2,3-Propantriol-mono(meth)acrylat. Beispiele für hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylamide b) auf der Basis von
35 (Meth)acrylsäurehydroxyalkylamiden sind Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Hydroxyalkylaminen oder Di(hydroxyalkyl)aminen mit jeweils 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen können, wie Acrylsäurehydroxyethylamid.

Die hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylate der Komponente b) können Homo- oder Copolymerisate sein. Sie weisen bevorzugt Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 10000, besonders bevorzugt von 3000 bis 6000 g/mol auf. Copolymerisierbare Monomere zur Herstellung der Copolymerisate sind α , β -ungesättigte Monomere, radikalisch polymerisierbare Monomere aus der Gruppe der Ester von α , β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei Beispiele für die Alkoholkomponente Methyl-, Ethyl-, Propyl-Alkohol und deren Isomere und höhere Homologe sind. Weitere
45 Beispiele sind Diester der Malein- oder Fumarsäure, wobei die Alkoholkomponente die gleiche wie vorstehend erwähnt ist. Weitere Beispiele sind vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol-, α -Methylstyrol und Vinyltoluol. Weitere Beispiele sind Vinylester kurzkettiger Carbonsäure, wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Ebenfalls möglich ist die Verwendung von silanmodifizierten Monomeren, wie z.B. gamma-Methacryloxypropyltrimethoxy-silan oder gamma-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)-silan.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel umfaßt eine Mischung aus den Komponenten A, B, D, E, F und dem Radikalinitiator C). Die Bindemittel sind untereinander verträglich und können zur besseren Mischbarkeit mit Lösemitteln gemischt werden. Dafür sind Lösemittel bevorzugt, die später im Lack nicht negativ wirken.

Erfindungsgemäß können die Komponenten A) bis F) oder die Mischungen davon in lösemittelhaltiger Form eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, wäßrige Überzugsmittel herzustellen. Dazu können
55 die Komponenten gegebenenfalls mit geringen Lösemittelanteilen und gegebenenfalls zusammen mit Emulgatoren in die Wasserphase überführt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, wasserlösliche Komponenten A bis F einzusetzen.

Bei den Lösungsmitteln handelt es sich bevorzugt um solche, die mit Wasser mischbar sind. Die Lösungsmittelmenge kann beispielsweise bis zu 20 Gew.%, bevorzugt bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die fertige wäßrige Zusammensetzung, betragen. Als Emulgatoren können ionische oder nichtionische, bevorzugt nichtionische Emulgatoren, eingesetzt werden. Der Gehalt an Emulgator kann beispielsweise bei 0,5
 5 bis 30 Gew.%, bevorzugt zwischen 1,5 und 15 Gew.%, bezogen auf den Festkörperanteil der Komponenten A bis F im wäßrigen Überzugsmittel liegen.

Zur Bereitung der wäßrigen Disperionen können übliche Verfahren angewendet werden, die dem Fachmann geläufig sind. So können beispielsweise die lösemittelhaltigen Formen der Komponenten oder der Gemische davon weitgehend von Lösemitteln befreit werden, bevorzugt durch Destillation unter
 10 vermindertem Druck, worauf bevorzugt in die noch warmen, dünnviskosen Harze bzw. Harzmischungen der Emulgator eindispersiert werden kann und dann diese Mischung zu der Wasserphase gefügt werden kann, beispielsweise unter intensivem Mischen. Die Herstellung der Dispersion kann dabei durch Erwärmen der Wasserphase unterstützt werden. Als Mischaggregate sind beispielsweise schnelllaufende Rührer oder Rotor/Stator-Mischer geeignet. Es ist auch möglich, das Dispersionsergebnis durch Hochdruck- oder
 15 Ultraschall-Homogenisatoren zu verbessern.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden. Die entstehenden Dispersionen können auch zu diesem Zeitpunkt miteinander gemischt werden. Man erhält eine wäßrige Öl-in-Wasser-Dispersion, die lagerstabil ist und mit Wasser ohne Probleme auf geringere, zur Applikation geeignete Festkörpergehalte eingestellt werden kann. Die erfindungsgemäß erhaltenen wäßrigen Dispersionen können
 20 beispielsweise einen Festkörperbereich von 25 - 70 Gew.%, bezogen auf die fertige Dispersion, aufweisen. Zur Applikation können sie gegebenenfalls mit Wasser, z.B. auf eine geeignete Spritzviskosität verdünnt werden.

Als Emulgatoren sind handelsübliche ionische oder nicht-ionische Emulgatoren geeignet. Es können beispielsweise Umsetzungsprodukte von Alkylphenylen mit Alkylenoxiden oder Umsetzungsprodukte von
 25 Sorbitanfettsäureestern mit Alkylenoxiden, z.B. C₁-C₁₂-Alkylphenolethoxylate, verwendet werden.

Überzugsmittel auf Lösemittelbasis enthalten bevorzugt einen Bindemittelanteil von bis zu 70 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.%. Die Untergrenze liegt bevorzugt über 30 Gew.%, bezogen jeweils auf das fertige Überzugsmittel.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können aus den Einzelkomponenten nach üblichen, dem Fachmann geläufigen, Verfahren hergestellt werden. Zur Herstellung der Überzugsmittel können den erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzungs- und Bindemittelkomponenten gegebenenfalls übliche lacktechnische Additive zugesetzt werden, wie z.B. Antikratermittel, Antischaummittel, Verlaufsmittel, Antiabsetzmittel, Viskositätsregler, UV-Stabilisatoren oder Haftvermittler. Über die Menge der Additive können die Applikations- und Verfilmungseigenschaften beeinflusst werden.

Es können gegebenenfalls auch bekannte Pigmente und/oder Füllstoffe in das Überzugsmittel eingearbeitet werden. Die Verfahren, z.B. Dispergieren oder Vermahlen, sind in der Literatur schon häufig beschrieben. Als Pigmente sind die üblichen Pigmente für Grundierungen, Füller, Klar- oder Decklacke geeignet, beispielsweise Ruß, Titandioxid, feindisperses Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Talkum, organische und anorganische Farbpigmente, transparente Farbstoffe, Metalleffekt-Pigmente oder vernetzte Polymer-Mikroteilchen. Je nach Auswahl der Pigmente und Füllstoffe können Metalleffekt-Decklacke, farbige Decklacke oder Klarlacke hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können organische Lösemittel enthalten. Diese dienen zur Einstellung der Viskosität bei der Applikation sowie zur Beeinflussung des Verlaufs sowie um bestimmte Lackeffekte zu erzielen. Beispiele für solche Lösemittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Heptan oder Cyclohexan, Ketone wie z.B. Aceton, Methylisobutyl-
 45

oder der Komponente B) einzuarbeiten. Diese Komponenten können gegebenenfalls vor der Applikation zum Überzugsmittel gemischt werden. Vorzugsweise ist es jedoch möglich, auch wäßrige Einkomponenten-Systeme herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel werden nach bekannten Verfahren, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Rollen oder Rakein, appliziert. Dabei wird auf das gegebenenfalls schon mit weiteren Lackschichten versehene Substrat der Decklacküberzug aufgetragen. Nach einer Abdunstphase (bei bis zu 80 °C) wird das applizierte Überzugsmittel durch Erwärmen vernetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen zwischen 100 bis 180 °C, bevorzugt zwischen 110 bis 150 °C. Wenn photochemisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten sind, kann gleichzeitig mit dem Einbrennen oder anschließend an das Einbrennen eine Härtung durch Bestrahlung, beispielsweise mit UV-Licht erfolgen. Die Schichtdicke des eingebrannten Films beträgt ca. 15 - 50 µm. Dabei entsteht ein vernetzter, harter, glänzender sowie säurebeständiger Lacküberzug. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Applikation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels als Klarlacküberzug auf einen Basislack, bevorzugt einen wäßrigen Basislack. Dabei kann naß-in-naß gearbeitet werden, oder der Basislack wird vorher durch Erwärmen getrocknet. Dabei entsteht eine besonders gute Haftung der beiden Schichten.

Es ist auch möglich, den Lack zu erwärmen und heiß zu applizieren, beispielsweise auf 60 bis 100 °C. Hierdurch kann der Lack mit hohem Verarbeitungsfestkörper appliziert werden, da durch das Erwärmen die Viskosität reduziert wird.

Es ist auch möglich, den Lack mit überkritischem Kohlendioxid als Lacklösemittel zu versetzen und nach dem sogenannten Unicarb-Verfahren, wie es beispielsweise in der EP-A-0 321 607 und in der EP-A-0 388 927 beschrieben ist, zu applizieren.

Mit erfindungsgemäß als Klarlacke formulierten Überzugsmitteln können beispielsweise Basislacke überlackiert werden, die übliche Decklackpigmente enthalten können, bevorzugt enthalten sie Effektpigmente, wie z. B. Metallic-Pigmente. Als Bindemittelbasis des Basislacks werden bevorzugt Polyester, Polyurethan- oder Acrylatharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z.B. Melamin- oder Isocyanatderivate, vernetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für Decklacke oder Klarlacke, die bevorzugt auf dem Kraftfahrzeugsektor, jedoch auch auf anderen Gebieten, eingesetzt werden. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels in der Mehrschichtlackierung ist besonders für die Automobilserienlackierung geeignet, sie kann jedoch auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z. B. für Haushaltsgeräte oder in der Möbelindustrie, um besonders säurestabile Überzüge zu erhalten.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile (T) und Prozentangaben (%) beziehen sich auf das Gewicht.

35 Beispiel 1

Herstellung eines Harzes mit umesterungsfähigen Gruppen (Komponente A)

807 T eines handelsüblichen Polycaprolactontriols (CAPA305, eingetragenes Warenzeichen der Fa. Interox Chem. Ltd.) werden in einem Reaktionsgefäß mit 700 T Butylacetat, 350 T Solvesso 100 (Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, eingetragenes Warenzeichen) und 995 T 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat bei 80 °C umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt von 6,6 Gew.-% erreicht ist. Danach werden 637 T Acetessigsäureethylester zugegeben und bei 100 °C in Gegenwart von 10 T Zinkacetylacetonat so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% erreicht ist.

45 Das Harz hat eine Viskosität von 1500 mPas (25 °C).

Beispiel 2

Herstellung eines acryloylfunktionellen Harzes (Komponente B)

50 a) In einem 4 l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen ist, werden 1000 T Xylol vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Innerhalb von 5h wird eine Mischung aus

380 T Glycidylmethacrylat
128 T Butylmethacrylat
252 T Butylacrylat
200 T Styrol und
40 T Tert.-Butylperoctoat

EP 0 596 460 A2

zugetropft. Das erhaltene epoxyfunktionelle Harz hat eine Viskosität von 70 mPas (25 °C) und einen Festkörper von 50,1 % (1h/150 °C).

- b) 800 T dieses Harzes werden in einem 2 l-Kolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 50 T Acrylsäure und 1 T Triphenylphosphit innerhalb von 20 min. zugetropft und anschließend bis zum Erreichen einer Säurezahl von 1 mg KOH/g umgesetzt. Anschließend wird unter Vakuum auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% eingeeengt.

Beispiele 3a bis 3f

Herstellung von Klarlackzusammensetzungen

Unter Verwendung der in den beiden Beispielen 1 bzw. 2 bereiteten Komponenten A und B, sowie unter Verwendung eines handelsüblichen oligomeren Benzpinakolsilyl ethers als Radikalinitiator (Komponente C) wurden die folgenden Klarlackzusammensetzungen 3a bis 3f bereit.

Klarlack	1 (Komponente A)	2b (Komponente B)	3 (Komponente C)
3a	10 T	90 T	0 T
3b	10 T	90 T	3 T
3c	20 T	80 T	0 T
3d	20 T	80 T	3 T
3e	40 T	60 T	0 T
3f	40 T	60 T	3 T

Die Klarlacke wurden auf Glasplatten in einer Trockenfilmschichtdicke von 30 µm aufgetragen und 20 Minuten bei 140 °C eingebrannt. Der Vernetzungsgrad wurde durch Bestimmung der Pendelhärten (König) vor, direkt nach einer 10minütigen Einwirkzeit von Xylol und nach einer 2stündigen Regenerationszeit bestimmt. Die Vergleichsproben ohne Radikalinitiator zeigen eine wesentlich stärkere Erweichung unter Xyloleinwirkung als die erfindungsgemäßen Proben mit Radikalinitiator.

Klarlack	Pendelhärte (nach König) in Sekunden		
	vor Xylolbehandlung	direkt nach Xylolbehandlung	nach 2stündiger Regenerationszeit
3a	72	52	11
3b	183	79	121
3c	145	47	14
3d	196	156	166
3e	204	31	18
3f	218	190	199

Beispiel 4

Herstellung eines wäßrigen Klarlackes

- a) Die Komponenten A, B und C werden, wie in Beispiel 3 definiert, in den Mengen des Beispiels 3f gemischt und unter Vakuum bei maximal 60 °C auf einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% eingeeengt.
- b) In einem 1 Liter-Kolben werden 155,2 T einer 10 %igen wäßrigen Lösung eines Emulgators auf der Basis eines Polyoxypropylenpolyoxyethylensorbitansäurediesters bei 60 °C vorgelegt. Das Gemisch wird mit einem Rührer, der bei einer Geschwindigkeit von ca. 8500 U/min. rotiert, gerührt. Innerhalb von 3 min. werden bei 60 °C 388 T der unter 4a hergestellten Bindemittelmischung zugegeben. Es werden 50 T vollentsalztes Wasser zugegeben. Die erhaltene milchig-weiße Emulsion hat einen Festkörpergehalt von 54,5 Gew.-%.
- c) Klarlackzusammensetzung
77,9 T Emulsion von 4b
22,1 T vollentsalztes Wasser.

Der wäßrige Klarlack hat einen Festkörpergehalt von 42,4 Gew.-%. Er wird mit einer Spritzpistole (1,3 mm Düse) in einer Trockenfilmschichtdicke von ca. 50 µm auf blankes Eisenblech bzw. auf mit einer Mehrfachbeschichtung aus Elektrotauchgrundierung, Füller und Wasserbasislack beschichtetem Eisenblech appliziert und nach einer 20minütigen Abdunstphase (10 min Raumtemperatur, 10 min 80 °C) 20 min. bei 140 °C eingebrannt.

Der eingebrannte Film weist eine hohe Härte und gute Lösemittelbeständigkeit bei guter Optik auf.

Eigenschaften:

10	auf Eisenblech	Pendelhärte:	170s
		MEK-Rub :	>100
15	Im Aufbau:	Glanz (20°):	87
		Pendelhärte:	117s
		H ₂ SO ₄ (10%, 65°C):	eine erste leichte Einwirkung ist nach 13 min. sichtbar.
20	Gitterschnitt:	Kennwert:	sehr gut bis gut

Patentansprüche

1. Bindemittelzusammensetzung, enthaltend

- A) 10 - 90 Gew.-% einer oder mehrerer als Vernetzer wirkender Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen.
- B) 90 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer (Meth)acrylcopolymerer, Polyester- und/oder Polyurethanharze mit mindestens einer über das Carbonyl-Kohlenstoffatom von



gebundenen alpha,beta-ungesättigten Gruppe,

mit einem C=C-Äquivalentgewicht von 85 - 1800 und einem Zahlenmittel (Mn) der Molmasse von 170 - 10000 g/mol, sowie einer OH-Zahl von bis zu 350 mg KOH/g, wobei sich die Gew.-% der Komponenten A und B jeweils auf den Festkörper beziehen und zu 100 Gew.-% addieren, sowie

C) 0,1 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer thermisch und/oder photochemisch aktivierbarer Initiatoren.

D1) 0 - 20 Gew.-% eines oder mehrerer Melaminharzvernetzer,

D2) 0 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate,

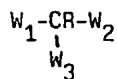
E) 0 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer (meth)acrylol-funktionalisierter Reaktivverdünner, die frei von OH-Gruppen sind,

F) 0 - 30 Gew.-% eines oder mehrerer Diole, Triole, Polyole und/oder hydroxy-funktioneller Polyether, Polyester und/oder (Meth)acrylcopolymerer

sowie gegebenenfalls Lösemittel, lackübliche Additive, gegebenenfalls Wasser, gegebenenfalls Pigmente und gegebenenfalls Füllstoffe,

wobei sich die Gew.-% der Komponenten C), D1), D2) E) und F) jeweils auf den Festkörper und auf die Summe der Gew.-% der Komponenten A) und B) beziehen.

2. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Vernetzerkomponente A) im Mittel mindestens zwei gleiche oder verschiedene der folgenden Gruppen enthält:



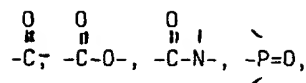
5

worin

R = H, Alkyl oder Aryl,

W₁ =

10

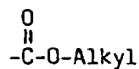


15

-CN oder -NO₂

W₂ =

20

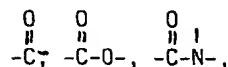


25

als umesterungsfähige Gruppe,

W₃ =

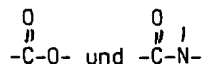
30



-H, Alkyl oder Alkylen

wobei die Reste

35



40

jeweils über das Kohlenstoffatom an die CR-Gruppe gebunden sind und die CR-Gruppe über mindestens einen der Reste W₁ und/oder W₃ an eine polymere oder oligomere Einheit gebunden ist.

3. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in lösemittelfreier Form vorliegt.

45

4. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in lösemittelhaltiger Form vorliegt.

5. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in wäßriger Form vorliegt.

50

6. Überzugsmittel, enthaltend die Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und darüber hinaus ein oder mehrere organische Lösemittel und/oder Wasser, sowie Pigmente und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls lackübliche Zusatzstoffe.

55

7. Überzugsmittel nach Anspruch 6 in wäßriger Form mit einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

EP 0 596 460 A2

8. Überzugsmittel nach Anspruch 6 oder 7 enthaltend Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren.
9. Verfahren zur Herstellung von Überzügen, durch Auftrag eines Überzugsmittels auf ein zu lackierendes Substrat und anschließende thermische Härtung des erhaltenen Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8 verwendet und die Härtung bei Temperaturen von 100 bis 180 °C durchführt.
10. Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Lackierungen durch Auftrag eines Basislacks auf ein zu lackierendes Substrat, gegebenenfalls kurzes Ablüften und naß-in-naß-Auftrag eines Klarlacks und anschließende gemeinsame thermische Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Basislack und/oder Klarlack ein Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8 verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) ein Initiator mit labiler C-C-Bindung verwendet wird.
12. Verwendung der Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8 bei der Herstellung von säurebeständigen Klar- oder Decklacküberzügen, Basislacküberzügen, Füllerschichten und Grundierungen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Klar- oder Decklacküberzügen, Füllerschichten und/oder Grundierungen in Mehrschichtlackierungen.
14. Verwendung der Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen.

